

## ===== WPI =====

- TI - Solder paste for soldering printed circuit board and electronic component  
- consists of mixture of tin-zinc group alloy powder and turpentine component covered with organic acid compound
- AB - J09327789 Solder paste comprises of a mixture of tin-zinc group alloy powder and the paste like flux of a turpentine component. The organic acid which has unimolecular carboxy group and one or more hydroxyl group with 200 or less molecular weight is used. The organic group compound of the imidazole compound or the phthalic ester which has a cyanoethyl group or sorbitan aliphatic ester is added.
- ADVANTAGE - The solder paste reduces corrosion by active ingredient like halogen as tin-zinc group alloy is covered with organic acid compound. Forms reliable soldering part by retaining metal characteristic over long period of time.
- (Dwg.0/0)
- PN - JP9327789 A 19971222 DW199810 B23K35/22 005pp
- PR - JP19960168663 19960610
- PA - (CHYI ) CHYODA CHEM KK  
- (MATU ) MATSUSHITA DENKI SANGYO KK  
- (SENJ ) SENJU METAL IND CO  
- (TATD ) TATSUTA ELECTRIC WIRE & CABLE
- MC - E10-C04D L03-H04E6 M23-F M26-B00S M26-B05Z M26-B07 M26-B07T  
- V04-R04A5 X24-A01A
- DC - E19 L03 M22 P55 V04 X24
- IC - B23K35/22 ;B23K35/26 ;B23K35/363 ;H05K3/34
- AN - 1998-104542 [10]

## ===== PAJ =====

- TI - SOLDER PASTE
- AB - PROBLEM TO BE SOLVED: To control the temporal change of the solder paste by adding a prescribed organic compound to a flux.  
- SOLUTION: The organic acid which is  $\leq 200$  in molecular weight and has one or more carboxyl radical radical and the hydroxide radical in one molecule, and the imidazole compound having cyanoethyl radical or the organic compound of the phthalic acid ester or sorbitan fatty acid ester are added to the flux of the solder paste. Zn becomes the zinc salt of small molecular weight in the solder paste of the Sn-Zn alloy powder, and no zinc salt of large molecular weight is not formed with the abietic acid of the resin, and the viscosity is difficult to increase. Because the surface of the Sn-Zn alloy powder is covered with the organic compound, and erosion caused by the active component such as halogen is small, the metallic characteristic is not lost for a long time, and the alloy powder is completely melted during the reflow to form a reliable soldered part.
- PN - JP9327789 A 19971222
- PD - 1997-12-22
- ABD - 19980331
- ABV - 199804
- AP - JP19960168663 19960610
- PA - SENJU METAL IND CO LTD;MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD;TATSUTA ELECTRIC WIRE & CABLE CO LTD;CHYODA CHEM KK
- IN - MURATA TOSHIICHI;NOGUCHI HIROSHI;NAKAYA FUMIO;MURATA SHINJI;TAGUCHI NARUTOSHI;HORI TAKASHI;TAKAURA KUNIHITO
- I - B23K35/22 ;B23K35/26 ;B23K35/363 ;H05K3/34

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-327789

(43) 公開日 平成9年(1997)12月22日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 2 3 K 35/22	3 1 0		B 2 3 K 35/22	3 1 0 C
35/26	3 1 0		35/26	3 1 0 A
35/363			35/363	C
				E
H 0 5 K 3/34	5 1 2		H 0 5 K 3/34	5 1 2 C
審査請求 未請求 請求項の数1 F D (全 5 頁)				

(21) 出願番号 特願平8-168663

(22) 出願日 平成8年(1996)6月10日

(71) 出願人 000199197

千住金属工業株式会社

東京都足立区千住橋戸町23番地

(71) 出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(71) 出願人 000108742

タツタ電線株式会社

大阪府東大阪市岩田町2丁目3番1号

(71) 出願人 390011958

千代田ケミカル株式会社

山口県熊毛郡田布施町大字麻郷3925-7

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ソルダペースト

(57) 【要約】

【課題】 鉛公害問題から鉛を含まないSn-Zn系合金のソルダペーストが使用されるようになってきたが、該ソルダペーストは経時変化により短期間で粘度が増加し、プリント基板への印刷ができなくなるばかりでなく、はんだ付け性も悪くなってしまう。

【解決手段】 Sn-Zn系合金のZnを分子量200以下で1分子中にカルボキシル基と水酸基を1個以上有する有機酸で分子量の小さな亜鉛塩にして、大きな分子量の亜鉛塩を作らないようにする。また有機系化合物でSn-Zn系合金粉末の表面を覆うことにより活性剤からの侵食を防ぐ。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】  $\text{Sn-Zn}$ 系合金粉末と松脂主成分のペースト状フラックスとを混和した溶ダペーストにおいて、前記フラックス中に分子量200以下であって1分子中にカルボキシル基と水酸基を1個以上有する有機酸と、シアノエチル基を有するイミダゾール化合物またはフタル酸エステルまたはソルビタン脂肪族エステルの有機系化合物が添加されていることを特徴とする溶ダペースト。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、プリント基板と電子部品とをはんだ付けする溶ダペースト、特にはんだ合金の粉末が鉛を含まない $\text{Sn-Zn}$ 系合金からなる溶ダペーストに関する。

## 【0002】

【従来の技術】電子機器のはんだ付け方法としては、鍍付け法、浸漬法、リフロー法、等がある。鍍付け法は、作業者が鍍と脂入り線のはんだを手を持って行うため作業性に問題があり、大量生産されるものには適してなく、多くは他のはんだ付け方法で発生した不良箇所の修正や熱に弱い電子部品を別途はんだ付けするときに用いられている。

【0003】浸漬法は、多数のはんだ付け箇所を一度の処理ではんだ付けできるため、非常に生産性に優れたものであるが、面実装部品、つまり多数のリードのある電子部品を直接プリント基板にはんだ付けする電子部品では、リード間にブリッジを形成してしまうという問題があった。

【0004】リフロー法は、はんだ合金の粉末とペースト状のフラックスから成る溶ダペーストをスクリーンやマスク等ではんだ付け部に印刷塗布し、該塗布部に電子部品を搭載してからリフロー炉のような加熱装置で加熱することによりプリント基板と電子部品とをはんだ付けする方法である。このリフロー法は、生産性に優れているばかりでなく、面実装部品でもブリッジを発生させにくいという他のはんだ付け方法にはない優れた特長を有している。

【0005】リフロー法の溶ダペーストに用いられるはんだ合金としては、 $\text{Sn-Pb}$ 合金が一般的である。 $\text{Sn-Pb}$ 合金は、共晶組成(63 $\text{Sn-Pb}$ )の熔融温度が183℃という低いものであり、そのはんだ付け温度は250℃以下という熱に弱い電子部品に対しては熱損傷を与えることがない温度である。しかも $\text{Sn-Pb}$ 合金は、はんだ付け性が極めて良好であるという優れた特長を有している。

【0006】一般に、テレビ、ビデオ、ラジオ、テープレコーダー、コンピューター、複写機のような電子機器は、故障したり、古くなって使い勝手が悪くなったりした場合は廃棄処分される。これらの電子機器は、外枠や

プリント基板がプラスチックのような合成樹脂であり、また導体部やフレームが金属製であるため、焼却処分ができず、ほとんどが地中に埋められている。

【0007】ところで近年、ガソリン、重油等の石化燃料の多用により、大気中に硫酸化合物が大量に放出され、その結果、地上に降る雨は酸性雨となっている。酸性雨は地中に埋められた電子機器のはんだを溶出させて地下に染み込み、地下水を鉛で汚染するようになる。このように鉛を含んだ地下水を長年飲用していると、人体に鉛分が蓄積され、鉛毒を起こす虞が出てくる。このような機運から、電子機器業界では鉛を含まないはんだ、所謂「鉛フリーはんだ合金」の出現が望まれてきており、溶ダペーストにおいても同様の傾向となってきた。

【0008】従来より鉛フリーはんだ合金として $\text{Sn}$ 主成分の $\text{Sn-Ag}$ や $\text{Sn-Sb}$ 合金はあった。 $\text{Sn-Ag}$ 合金は、最も熔融温度の低い組成が $\text{Sn-3.5Ag}$ の共晶組成で、熔融温度が221℃である。この組成のはんだ合金のはんだ付け温度は260～280℃というかなり高い温度であり、この温度ではんだ付けを行うと熱に弱い電子部品は熱損傷を受けて機能劣化や破壊等を起こしてしまうものである。また $\text{Sn-Sb}$ 合金は、最も熔融温度の低い組成が $\text{Sn-5Sb}$ であるが、この組成の熔融温度は、固相線温度が235℃、液相線温度が240℃という高い温度であるため、はんだ付け温度は、 $\text{Sn-3.5Ag}$ 合金よりもさらに高い280～300℃となり、やはり熱に弱い電子部品を熱損傷させてしまうものである。

【0009】このように $\text{Sn-Ag}$ 合金や $\text{Sn-Sb}$ 合金は熔融温度が高いため、これらの合金の熔融温度を下げる手段を講じたはんだ合金が多数提案されている。

(参照：特開平6-15476号公報、同6-344180号公報、同7-1178号公報、同7-40079号公報)

【0010】リフロー法で電子部品を熱損傷させないはんだ付け温度としては、プリント基板の加熱温度は250℃以下であり、この温度ではんだ付けするためには、はんだ合金の液相線温度は210℃以下が望ましい。しかしながら、 $\text{Sn-Ag}$ 合金や $\text{Sn-Sb}$ 合金の液相線温度を210℃以下にするためには $\text{In}$ や $\text{Bi}$ を大量に添加しなければならないが、 $\text{In}$ は非常に高価であり大量の添加は経済的に好ましいものではない。また $\text{Bi}$ は $\text{Sn-Ag}$ 合金や $\text{Sn-Sb}$ 合金の液相線温度を下げるためには少なくとも20重量%以上添加しなければならないが、 $\text{Bi}$ を20重量%以上添加するとはんだは非常に脆くなり、はんだ付け後、はんだ付け部に少しの衝撃を受けただけで簡単に剥離してしまうものであった。

【0011】そこで最近では $\text{Sn-Ag}$ 系合金や $\text{Sn-Sb}$ 系合金よりも熔融温度の低い鉛フリーはんだ合金の $\text{Sn-Zn}$ 系合金が注目されるようになってきた。 $\text{Sn}$

-Zn系合金はSn-9Znの組成が共晶となり、その溶融温度は199℃であるため、Sn-Pbの共晶はんだに近い溶融温度である。しかしながら、Sn-9Zn合金は濡れ性に乏しく、またははんだ付け部の接着強度が充分でない等の問題がある。そこで、このSn-Zn系合金の濡れ性を改良するするとともに接着強度を向上させるためにBi、In、Ag、Cu、Ni等を添加した鉛フリーはんだ合金が提案されている。(参照:特開平6-344180号公報、同7-51883号公報、同7-155984号公報)

【0012】Sn-Zn系合金は、鍍付け法、浸漬法、リフロー法で使用可能であるが、使用上問題のあるものもある。たとえば鍍付け法でSn-Zn系合金を使用する場合、この合金を脂入り線はんだに加工しなければならないが、該合金は非常に硬いため、脂を線の中心に充填したうえでの線引き加工に多大な手間がかかるため実用化されていない。

【0013】また浸漬法では、一般のSn-Pb合金用のはんだ付け装置でSn-Zn系合金を使用すると、酸化物が大量に発生してはんだ付けが困難となる。これはSn-Zn系合金が酸化しやすいためであり、窒素雰囲気中で浸漬はんだ付けを行えば酸化の発生を防ぐことができる。しかしながら、窒素雰囲気のはんだ付け装置は需要が少ないことから非常に高価であり、経済的な問題がある。

【0014】リフロー法でSn-Zn系合金を使用する場合、やはり窒素雰囲気のリフロー炉を使用しなければならないが、該リフロー炉はSn-Pb合金でも低残渣用として多く使用されているため、Sn-Zn系合金を使用するはんだ付け方法の中では一番実用的である。

【0015】リフロー法ではSn-Zn系合金の粉末とフラックスとを混和してソルダペーストにして使用するものであり、使用方法是Sn-Pb合金のソルダペーストと全く同一である。つまりSn-Zn系合金のソルダペーストをメタルマスクやシルクスクリーン等の上に置き、スキージで掻いてメタルマスクやシルクスクリーンの穴に充填し、それをプリント基板に付着させるという印刷を行い、その後、ソルダペーストが印刷されたプリント基板を窒素雰囲気リフロー炉で加熱してはんだ付けを行うものである。

【0016】従来のSn-Pb合金のソルダペーストに使用するフラックスは、松脂、活性剤、チキソ剤、溶剤等から成るものであった。

【0017】松脂は、フラックスの主成分となるものであり、これを溶剤で溶解して適度な粘度にすると印刷性が良好となり、また松脂の粘着性は電子部品を仮止めしてプリント基板からの落下やずれを防止する。松脂中にはアビエチン酸という活性成分が含まれていて、アビエチン酸だけでも或る程度はんだ付け性に効果があるものである。ソルダペーストのフラックスに使用する松脂

としては、天然ロジン、重合ロジン、不均化ロジン、水添ロジン、マレイン酸変性ロジン等である。

【0018】活性剤は、はんだ付け部の酸化物を還元除去するものであり、多くはハロゲン化水素酸塩である。ソルダペーストの活性剤としては、ジエチルアミンHCl、トリエチルアミンHBr、ジフェニールグアニジンHBr等である。

【0019】チキソ剤は、ペースト状フラックスと金属粉末とを均一に混和させた後、これらが分離しないように維持するとともに、ソルダペーストをプリント基板に印刷したときに印刷形状が崩れないようにするものである。ソルダペーストのチキソ剤としては、硬化ヒマシ油、油系ワックス等である。

【0020】溶剤は、松脂、活性剤、チキソ剤等の固形成分を溶解して適度な粘調性あるフラックスにするためのものである。ソルダペーストのフラックスに使用する溶剤としては、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル、2・4ペンタジオール、 $\alpha$ -テレピネオール等である。

【0021】

【発明が解決しようとする課題】ところで従来のSn-Pb合金のソルダペースト用フラックスを用いてSn-Zn系合金のソルダペーストを製造してみると、製造直後では印刷性、はんだ付け性、等は従来のソルダペーストとほとんど変わりはないが、しばらくたつと粘度が高くなり、印刷性が悪くなるばかりでなく、はんだ付け性も悪くなってしまうという所謂「経時変化」を起こしてしまうものであった。そしてさらに時間の経過とともに、Sn-Zn系合金のソルダペーストは粘度がさらに高くなり全く印刷不可能な状態になってしまう。このような状態になってしまうと、たとえ溶剤を追加して粘度を下げてから印刷しても、Sn-Zn系合金粉末は溶解せず、はんだ付けができなくなってしまうものであった。本発明は、Sn-Zn系合金の粉末を使用するにもかかわらず経時変化の起こりにくいソルダペーストを提供することにある。

【0022】

【課題を解決するための手段】本発明者らが、Sn-Zn系合金のソルダペーストが経時変化を起こす原因について鋭意研究を重ねた結果、Sn-Zn系合金中のZnがソルダペーストのフラックス中の酸、たとえば松脂に含まれるアビエチン酸と結合して分子量の大きなアビエチン酸塩となるため、これが粘度を高くする原因となり、またSn-Zn系合金の表面がハロゲンのような強い活性成分に侵されるため金属的性質を失ってはんだ付け性が悪くなることが判明した。

【0023】そこで本発明者らは、Sn-Zn系合金のZnがアビエチン酸と結合する前に分子量が小さい亜鉛塩となるものにZnを結合させてしまえば粘度の増加が抑えられ、またSn-Zn系合金の表面を被覆してしま

えば活性成分が反応できなくなることに着目して本発明を完成させた。

【0024】本発明は、Sn-Zn系合金粉末と松脂主成分のペースト状フラックスとを混和したソルダペーストにおいて、前記フラックス中に分子量200以下であって1分子中にカルボキシル基と水酸基を1個以上有する有機酸と、シアノエチル基を有するイミダゾール化合物またはフタル酸エステルまたソルビタン脂肪酸エステルの有機系化合物が添加されていることを特徴とするソルダペーストである。

#### 【0025】

【発明の実施の形態】本発明に使用する有機酸は、Znと結合して分子量の小さな亜鉛塩を生成し、アビエチン酸のようなものとの結合を防ぐことにより分子量の大きな亜鉛塩とならないようにするものである。この有機酸の分子量が200よりも多いものではソルダペーストの増粘抑制効果を発揮できない。また該有機酸には1分子中にカルボキシル基と水酸基を1個以上含有したものでないとZnとの反応性が遅くなり、増粘抑制が劣るようになる。本発明に使用してソルダペーストの増粘抑制効果のある有機酸としては、クエン酸、リンゴ酸、酒石酸、乳酸、グリオキシル酸、グリコール酸、2・ヒドロキシ安息香酸、ヒドロキシフェニル酢酸、ヒドロキシプロピオン酸、ベンジル酸、グレコン酸、等である。

【0026】これらの有機酸は、フラックス中に0.05～5.0重量%添加する。フラックス中に有機酸の添加量が0.05重量%よりも少ないとZnと結合して分子量の小さな亜鉛塩の生成が少なくなり、増粘抑制効果がない。しかるに有機酸は5重量%を越えて添加されるとはんだ付け性を悪くしてしまう。

○Sn-Zn系合金粉末：90重量%

Sn-5Zn-24Bi-0.1Ag

○フラックス：10重量%

重合ロジン（松脂）	57.0重量%
ジフェニールグアニジンHBr（活性剤）	1.0重量%
硬化ヒマシ脂（チキソ剤）	5.0重量%
リンゴ酸（有機酸）	0.5重量%
ジメチルフタル酸（有機化合物）	0.5重量%
ヘキシルジグリコール（溶剤）	36.0重量%

#### 【0031】実施例2

○Sn-Zn系合金粉末：90重量%

Sn-7Zn-8Bi-0.2Ag

○フラックス

重合ロジン（松脂）	57.0重量%
ジフェニールグアニジンHBr（活性剤）	1.0重量%
硬化ヒマシ脂（チキソ剤）	5.0重量%
酒石酸（有機酸）	0.5重量%
ソルビタンモノオレエート（有機化合物）	0.5重量%
ヘキシルジグリコール（溶剤）	36.0重量%

#### 【0032】実施例3

【0027】ソルダペーストのフラックス中に有機化合物を添加すると、Sn-Zn系合金粉末の表面を覆って、金属粉末が酸やハロゲン等から侵されるのを防ぐようになる。本発明に使用する有機系化合物はシアノエチル基を有するイミダゾール化合物、ソルビタン脂肪酸エステル、フタル酸エステル等である。イミダゾール化合物としては、1-シアノエチル-2ウンデシルイミダゾール、1-シアノエチル-2プロピルイミダゾール等である。ソルビタン脂肪酸エステルとしては、ソルビタンモノオレエートである。フタル酸エステルとしては、フタル酸ジメチル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジブチル、等である。

【0028】有機化合物の添加量は、フラックス中に0.2～5.0重量%が適している。該有機化合物の添加量が0.2重量%より少ないと、活性成分からの侵食を抑制する効果がなく、5.0重量%よりも多く添加するとはんだ付け性に悪影響を及ぼすようになる。

【0029】本発明のSn-Zn系合金とは、Sn主成分でZnが3～15重量%含有され、さらに温度降下、強度やはんだ付け性の向上のためにBi、In、Ag、Cu、Ni、P等を添加したものである。Sn-Zn系合金は一種類の合金でもよいが、温度や強度を重視すると、はんだ付け性が劣り、はんだ付け性を重視すると温度や強度に問題が出てくる。そこではんだ付け性が良好なSn-Zn系合金粉末と、溶融合金後に所望のSn-Zn系合金となるようなSn-Zn系合金粉末の二種類の粉末を混合したものであってもよい。

#### 【0030】

#### 【実施例】

#### 実施例1

○Sn-Zn系合金粉末：90重量%	
Sn-7Zn-8Bi-0.2Ag	
○フラックス	
重合ロジン（松脂）	57.0重量%
ジフェニールグアニジンHBr（活性剤）	1.0重量%
硬化ヒマシ脂（チキソ剤）	5.0重量%
クエン酸（有機酸）	0.5重量%
フタル酸ジメチル（有機化合物）	0.5重量%
ヘキシルジグリコール（溶剤）	36.0重量%

## 【0033】比較例1

○Sn-Zn系合金粉末：90重量%	
Sn-5Zn-24Bi-0.1Ag	
○フラックス：10重量%	
重合ロジン（松脂）	57.0重量%
ジフェニールグアニジンHBr（活性剤）	1.0重量%
硬化ヒマシ脂（チキソ剤）	5.0重量%
ヘキシルジグリコール（溶剤）	37.0重量%

【0034】比較例1は実施例1のフラックスから有機酸と有機化合物を除いたものである。上記実施例と比較例のソルダペーストにおいて、メタルマスクを用いての印刷可能な時間を測定した結果、実施例は全て240時間以上であったが、比較例のソルダペーストは72時間で印刷が不可能となってしまった。

## 【0035】

【発明の効果】以上説明したように、本発明のソルダペーストは、酸やハロゲン等に侵されやすいZnを含むS

n-Zn系合金粉末のソルダペーストにおいて、Znを分子量の小さな亜鉛塩にしてしまい、松脂のアビエンチン酸と分子量の大きな亜鉛塩を作らないため粘度が増加しにくい。また本発明のソルダペーストは、Sn-Zn系合金粉末の表面が有機酸化合物で覆われていて、ハロゲンのような活性成分による侵食が少ないため、長期間にわたって金属的特性を失うことがなくリフロー時に完全に溶解して信頼あるはんだ付け部を形成できるものである。

フロントページの続き

(72)発明者 村田 敏一  
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内  
(72)発明者 野口 博司  
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内  
(72)発明者 仲谷 二三雄  
大阪府東大阪市岩田町2-3-1 タツタ  
電線株式会社内

(72)発明者 村田 信治  
山口県熊毛郡田布施町麻郷3925-7 千代  
田ケミカル株式会社内  
(72)発明者 田口 稔孫  
東京都足立区千住橋戸町23番地 千住金属  
工業株式会社内  
(72)発明者 堀 隆志  
東京都足立区千住橋戸町23番地 千住金属  
工業株式会社内  
(72)発明者 高浦 邦仁  
東京都足立区千住橋戸町23番地 千住金属  
工業株式会社内